

87-065815/10 DAVY MCKEE AG 03.09.85-DE-531398 (05.03.87) B01d-47/02 B01d-53/34 C01b-17/05 Simultaneous desulphurisation and denitrification of flue gas - using absorption soln. contg. sodium sulphite, sodium carbonate and ferrous EDTA chelate C87-027380	E36 J01 POGC 03.09.85 *DE 3531-398-A	E(5-L2A, 11-Q2, 31-F1A, 31-H2, 33-C, 33-D) J(1-E2B)
Simultaneous removal of SO _x and NO _x from flue gases involves absorption in a soln. contg., Na ₂ SO ₃ , Na ₂ CO ₃ and Fe-II EDTA chelate, recirculation of the absorption soln. and recovery of the SO _x from the gas as H ₂ SO ₄ or S. The novel features are: (a) the upper zone of the absorber is charged with a soln. contg. Na ₂ CO ₃ from stage (d) and with recirculating soln. from the middle zone; (b) the soln. leaving the lower zone is subjected to partial evapn.-crystallisation in the absence of O ₂ , with recovery of SO ₂ ; (c) the absorption soln., freed from crystallised salts, is recycled to the middle zone below the discharge as in (a), after redn. of the Fe-III to Fe-II; (d) the aq. soln. of the crystallised salts is charged with NH ₃ gas in an absorption column and converted to NaHCO ₃	and (NH ₄) ₂ SO ₄ in a subsequent pptn. column by introducing CO ₂ and the NaHCO ₃ is sepd. by filtration and converted into a soln. contg. Na ₂ CO ₃ by (partial) digestion; (e) (NH ₄) ₂ SO ₄ is crystallised out of the filtrate from stage (d) and decomposed into NH ₃ and NH ₄ HSO ₄ and the latter is worked up to give SO ₂ ; (f) if the amt. of SO ₂ in the flue gas is less than that needed for redn. of NO _x , a suitable amt. of SO ₂ from stages (b) and (e), is passed into the lower zone of the absorber; and (g) if the amt. of SO ₂ in the flue gas exceeds the amt. needed for redn. of NO _x , the SO ₂ from stage (b) is introduced into the absorber as necessary and the rest is combined with that from stage (e).	
	USE/ADVANTAGE The appts. is inexpensive and the chemicals can be completely recycled. SO _x and NO _x are removed and converted to harmless N ₂ and either S or H ₂ SO ₄ , avoiding the accumulation of waste prods.	DE3531398-A+

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

PREFERRED CONDITIONS

In (a), the recirculating soln. contains min. 20%, pref. min. 25% Na salts and enough Na₂CO₃ soln. for the removal of SO_x is added. In (c), the Fe-III is reduced with sulphite and/or Na dithionite and the soln. is adjusted to pH 4-8, pref. 4.5-6.5 and a Fe-II chelate concn. of 0.005-0.3, pref. 0.01-0.15 mole/l. by adding fresh Fe-III EDTA chelate. In (d), a soln. contg. ca. 250 g/l Na₂SO₄ and ca. 80 g/l NH₃ is formed, about half the NH₃ coming from stage (e), and the CO₂ introduced into the pptn. column comes partly from digestion and partly from the purified flue gas from stage (a). In (e), the NH₄HSO₄ is decomposed at 100-450, pref. 300-400°C and converted to SO₂ in the presence of a carbonaceous fuel at 800-1250, pref. 950-1150°C. Pt. of the soln. from (b) is passed to (e) or directly or indirectly into the combustion chamber of the boiler.

The dwell time of the flue gas in the absorber is 0.1-5, pref. 0.5-2 s at a soln. temp. of 32-83°C at the outlet. The min. amt. of SO₂ needed for redn. of NO_x is 1.2 mole SO₂/mole NO_x. The steam needed for the process is produced (partly) by heat exchange with the flue gas to be purified. (6pp016GTDwgNo0/1).

DE3531398-A

DERWENT PUBLICATIONS LTD.

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3531398 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 31 398.6
㉑ Anmeldetag: 3. 9. 85
㉒ Offenlegungstag: 5. 3. 87

⑤ Int. Cl. 4:
B 01 D 53/34

B 01 D 53/14
C 01 B 17/05
C 01 B 17/90
B 01 D 47/02

DE 3531398 A1

⑦1 Anmelder:
Davy McKee AG, 6000 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Keunecke, Gerhard, 5024 Pulheim, DE; Kössl, Kurt,
5000 Köln, DE; Neumann, Ulrich, Dr., 6450 Hanau,
DE; Roller, Günter, 6380 Bad Homburg, DE

⑤4 Verfahren zur simultanen Abscheidung von SO_x und NO_x aus Rauchgasen ohne Zwangsanfall von Abfallstoffen

Verfahren zur simultanen Abscheidung von SO_x und NO_x aus Rauchgasen durch Absorption in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung, ohne Zwangsanfall von Abfallstoffen, wobei die Absorptionslösung nach Abtrennung von Salzen und SO_2 sowie Regenerierung rückgeführt wird, die Salze über Ammoniumsulfat und rückzuführendem Natriumcarbonat zu Schwefelsäure oder Schwefel aufgearbeitet werden, und das abgetrennte SO_2 in Abhängigkeit von dem SO_x/NO_x -Verhältnis im Rauchgas in die Absorption und/oder in die Aufarbeitung zu Schwefelsäure oder Schwefel geleitet wird.

DE 3531398 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur simultanen Abscheidung von SO_x und NO_x aus Rauchgasen durch Absorption in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung, Rückführung der Absorptionslösung und Rückgewinnung des aus dem Rauchgas entfernten SO_x als Schwefelsäure oder Schwefel, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) der obere Teil des Absorbers mit Natriumcarbonat-haltiger Lösung aus Stufe d) sowie mit rezirkulierter, dem mittleren Teil des Absorbers entnommener Absorptionslösung beschickt wird,
 - b) die im unteren Teil des Absorbers austretende Absorptionslösung im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff einer partiellen Verdampfungskristallisation unter gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 unterworfen wird,
 - c) die von dem auskristallisierten Salzen befreite Absorptionslösung nach Reduktion des Eisen-III zu Eisen-II in den mittleren Teil des Absorbers unterhalb der Entnahme gemäß a) rückgeführt wird,
 - d) eine wässrige Lösung der auskristallisierten Salze in einer Absorptionskolonne mit gasförmigem Ammoniak beladen wird und in einer nachgeschalteten Fällkolonne durch Einleiten von CO_2 zu Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumsulfat umgesetzt wird, das Natriumhydrogencarbonat durch Filtration abgetrennt und durch nachfolgende partielle oder vollständige Verkokung in Natriumcarbonat-haltige Lösung überführt wird,
 - e) aus dem Filtrat aus Stufe d) Ammoniumsulfat auskristallisiert und dieses zu Ammoniak und Ammoniumhydrogensulfat und letzteres weiter zu weiterzuverarbeitendem Schwefeldioxid gespalten wird,
 - f) bei Unterschreiten der für die Reduktion des NO_x erforderlichen Menge SO_2 in dem zu reinigenden Rauchgas eine entsprechende Menge SO_2 in den unteren Teil des Absorbers eingeführt wird, wobei dieses SO_2 in Stufe b) und zusätzlich in Stufe e) erzeugt wird,
 - g) bei Überschreiten der für die Reduktion des NO_x erforderlichen Menge SO_2 in dem zu reinigenden Rauchgas das SO_2 aus Stufe b), soweit notwendig, in den Absorber eingeführt und der Rest mit dem aus Stufe e) vereinigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe a)
 - die zu rezirkulierende Absorptionslösung mindestens 20%, vorzugsweise mindestens 25% Natriumsalze enthält und soviel Natriumcarbonat-haltige Lösung zugegeben wird, wie für die Entfernung des SO_x erforderlich,
 - in Stufe c) die Reduktion des Eisen-III durch Sulfit und/oder Natriumdithionit erfolgt und die Absorptionslösung auf einen pH-Wert von 4 bis 8, vorzugsweise 4,5 bis 6,5 und einen Fe-II-Chelat-Gehalt von 0,005 bis 0,3 mol/l, vorzugsweise von 0,01 bis 0,15 mol/l durch Zugabe frischer Eisen-II-EDTA-Chelat-Lösung eingestellt wird,
 - in Stufe d) in der Absorptionskolonne eine etwa 250 g/l Natriumsulfat und etwa 80 g/l Ammoniak enthaltende Lösung gebildet wird, wobei das Ammoniak etwa zur Hälfte aus Stufe e) stammt und das in die Fällkolonne eingeleitete CO_2 zum Teil aus der Vorko-

- chung und zum Teil aus gereinigtem Rauchgas aus Stufe a) stammt, und in Stufe e) die Spaltung zu Ammoniumhydrogensulfat bei 100 bis 450°C, vorzugsweise 300 bis 400°C, und die zu Schwefeldioxid in Gegenwart eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes bei 800 bis 1250°C, vorzugsweise 950 bis 1150°C erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit der Rauchgase im Absorber bei einer Austrittstemperatur der Absorptionslösung von 32 bis 83°C 0,1 bis 5 sec, vorzugsweise 0,5 bis 2 sec beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die für die Reduktion des NO_x erforderliche Mindestmenge SO_2 1,2 mol pro mol NO_x beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der von auskristallisierten Salzen befreiten Absorptionslösung aus Stufe b) in die Ammoniumhydrogensulfatspaltung der Stufe e) oder gegebenenfalls direkt oder indirekt in den Verbrennungsraum des Kessels eingespeist wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Schwefeldioxid aus Stufe e) und gegebenenfalls aus Stufe b) Schwefelsäure oder Schwefel hergestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der für den Prozeß benötigte Dampf zumindest teilweise durch Wärmetausch mit dem zu reinigenden Rauchgas erzeugt wird.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur simultanen Abscheidung von SO_x und NO_x aus Rauchgasen durch Absorption in einer Natriumsulfit, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung, partielle Auskristallisation der gebildeten Salze und Aufarbeitung zu rückzuführendem Natriumcarbonat und zu Schwefel oder Schwefelsäure ohne Zwangsanfall von Abfallstoffen.

Zur Reinigung von Rauchgasen sind zahlreiche Verfahren bekannt, die jedoch mit hohen Investitions- und Betriebskosten und häufig noch zusätzlichen Umweltproblemen belastet sind. So weist z. B. die Kalkwäsche in Kombination mit der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) folgende Nachteile auf:

- Umweltbelastung durch Abbau von Kalkstein und durch Anfall von auf Deponien abzulagerndem Calciumsulfit bzw. Gips,
- hohe Katalysatorkosten bei relativ geringer Lebensdauer des Katalysators und ungeklärter Entsorgung des verbrauchten Katalysators,
- Ammoniak-Verbrauch und Belastung der Umwelt mit dem Ammoniak-Überschuß.

Es wurde daher versucht, in Kombination mit der Kalkwäsche die SCR durch Bindung der Stickoxide an Eisen-II-Chelat und nachfolgende Reduktion mit Sulfit zu ersetzen. Nachteilig hierbei erweist sich jedoch die geringe Löslichkeit des Calciumsulfits, wodurch der Einsatz eines zusätzlichen, leicht löslichen Reduktionsmittels notwendig wird und somit erhöhte Kosten anfallen. Auch bleibt die Belastung der Umwelt bestehen.

Gemäß einem weiteren Vorschlag werden die Schwefeloxide mit wässriger Ammoniaklösung ausgewaschen und nach Oxidation als Ammoniumsulfat abgegeben.

Die Stickoxide werden zunächst durch Ozon zu NO_2 oxidiert und schließlich als Ammoniumnitrat abgegeben. Die anfallenden Ammoniumsalze sind erfahrungsgemäß nur schwer verkäuflich; außerdem ist die Bereitstellung von Ozon mit hohen Energiekosten und dem Risiko des Entweichens in die Atmosphäre verbunden.

Es besteht daher ein dringender Bedarf für ein einfaches, wirtschaftliches Verfahren zur Reinigung von Rauchgasen ohne Umweltbelastung durch anfallende Salze, Emissionen von Schadstoffen und Abbau von Rohstoffen.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, in apparativ bewährter Weise mit möglichst preiswerten und vollständig rückführbaren Chemikalien die Schwefel- und Stickoxide aus Rauchgasen zu entfernen und in unschädlichen Stickstoff sowie in Schwefel oder Schwefelsäure zu überführen, ohne Anfall auszuscheidender Produkte.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die im Rauchgas enthaltenen Schwefel- und Stickoxide in einer Natriumsulfid, Natriumcarbonat und Eisen-II-EDTA-Chelat enthaltenden Lösung absorbiert werden, wobei

- a) der obere Teil des Absorbers mit Natriumcarbonathaltiger Lösung aus Stufe d) sowie mit rezirkulierter, dem mittleren Teil des Absorbers entnommener Absorptionslösung beschickt wird,
- b) die im unteren Teil des Absorbers austretende Absorptionslösung im wesentlichen in Abwesenheit von Sauerstoff einer partiellen Verdampfungskristallisation unter gleichzeitiger Gewinnung von SO_2 unterworfen wird,
- c) die von den auskristallisierten Salzen befreite Absorptionslösung nach Reduktion des Eisen-III zu Eisen-II in den mittleren Teil des Absorbers unterhalb der Entnahme gemäß a) rückgeführt wird,
- d) eine wässrige Lösung der auskristallisierten Salze in einer Absorptionskolonne mit gasförmigem Ammoniak beladen wird und in einer nachgeschalteten Fällkolonne durch Einleiten von CO_2 zu Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumsulfat umgesetzt wird, das Natriumhydrogencarbonat durch Filtration abgetrennt und durch nachfolgende partielle oder vollständige Verkokung in Natriumcarbonat-haltige Lösung überführt wird,
- e) aus dem Filtrat aus Stufe d) Ammoniumsulfat auskristallisiert und dieses zu Ammoniak und Ammoniumhydrogensulfat und letzteres weiter zu weiterzuverarbeitendem Schwefeldioxid gespalten wird,
- f) bei Unterschreiten der für die Reduktion des NO_x erforderlichen Menge SO_2 in dem zu reinigenden Rauchgas eine entsprechende Menge SO_2 in den unteren Teil des Absorbers eingeführt wird, wobei dieses SO_2 in Stufe b) und zusätzlich in Stufe e) erzeugt wird,
- g) bei Überschreiten der für die Reduktion des NO_x erforderlichen Menge SO_2 in dem zu reinigenden Rauchgas das SO_2 aus Stufe b), soweit notwendig, in den Absorber eingeführt und der Rest mit dem aus Stufe e) vereinigt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß für die Absorption der Schwefel- und Stickoxide keineswegs reine, Sulfid in definierter Konzentration enthaltende Lösungen erforderlich sind. Vielmehr konnte beobachtet werden, daß die Absorption durch Verwendung der verschiedensten, im Prozeß anfallenden Natriumsalze enthaltenden Lösung, wie sie z. B. in der DE-PS 18 07 926 angegeben ist, der lediglich aus dem Gesamtprozeß stammendes Natriumcarbonat zugesetzt wird, verbessert wird. Wesentlich für das erfindungsgemäße

Verfahren sind jedoch die erfindungsgemäße Zirkulation der diversen Teilströme der Absorptionslösungen, die Verweilzeit, die Temperaturen und die Relation zwischen SO_x - und NO_x -Gehalt.

Letzteres bedeutet jedoch nicht, daß im zu reinigenden Rauchgas ein bestimmtes SO_x/NO_x -Verhältnis vorgegeben sein muß, vielmehr zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch aus, daß Rauchgase mit jeglichem, beliebigen SO_x/NO_x -Verhältnis vollständig gereinigt werden können. Da im Prozeß SO_2 bei der Aufarbeitung der Absorptionslösung während der Verdampfungskristallisation und bei der Ammoniumhydrogensulfat-Spaltung anfällt, wird ein eventuelles SO_2 -Defizit in dem zu reinigenden Rauchgas durch Zufuhr von prozeßeigenem SO_2 ausgeglichen. Bei SO_2 -Überschuß im Rauchgas wird das SO_2 aus der Verdampfungskristallisation hingegen zusammen mit dem aus der Ammoniumhydrogensulfat-Spaltung zu Schwefelsäure oder Schwefel verarbeitet.

Bei Einhaltung der erfindungsgemäß beanspruchten Bedingungen werden die Stickoxide im wesentlichen in unschädlichen Stickstoff überführt. Die Bildung der in der Literatur beschriebenen, aber unerwünschten N—S-Verbindungen, wie z. B. Imidosulfonat, konnte überraschenderweise weitgehendst vermieden werden. Die dennoch entstehenden geringen Mengen an N—S-Verbindungen verbleiben aufgrund ihrer guten Löslichkeit in der Absorptionslösung. Zur Vermeidung einer Anreicherung wird ein Teil der von den auskristallisierten Salzen befreiten Absorptionslösung aus der Verdampfungskristallisation in die Ammoniumhydrogensulfat-Spaltung eingespeist und dort mit zersetzt. Unter gewissen Voraussetzungen kommt auch eine direkte oder indirekte Einführung in den Verbrennungsraum des Kessels der Kraftwerksanlage in Betracht.

Hierin ist ein wesentlicher Vorteil zu sehen, da eine separate und zweifelsohne schwierige Aufarbeitung dieser äußerst leicht löslichen N—S-Verbindungen somit entfällt.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Beschränkung des laufenden Chemikalien-Verbrauchs im wesentlichen auf den Ausgleich der bei jeglichen Verfahren auftretenden Verluste. Der für die Ammoniumhydrogensulfat-Spaltung erforderliche kohlenstoffhaltige Brennstoff ist vorzugsweise der gleiche wie der für die Kesselanlage, der das Rauchgas entstammt, und steht somit preiswert zur Verfügung. Insbesondere sind keine teuren und anfälligen Katalysatoren und ständig zu erneuernde Absorptionsmittel, wie z. B. Kalkstein erforderlich, die letztlich auch noch als kaum verkaufsfähige Salze deponiert werden müssen.

Während die Stickoxide hauptsächlich in unschädlichen Stickstoff umgewandelt werden, fällt der gesamte in den Schwefeloxiden enthaltene Schwefel als elementarer Schefel oder als Schwefelsäure an, Produkte, für die ein noch immer steigender Absatzmarkt besteht. Die den Prozeß verlassenden Rauchgase enthalten noch max. 200 mg/m^3 i. N. an Schwefeloxiden und max. 200 mg/m^3 i. N. an Stickoxiden, in den meisten Fällen sogar deutlich weniger, und keine prozeßbedingten Emissionen, wie Ammoniak oder Ozon.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend anhand des Fließschemas näher erörtert.

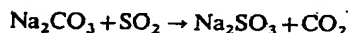
Das zu reinigende Rauchgas (1) wird, bevorzugt nach Passieren eines Elektrofilters, eines oder mehrerer Wärmetauscher und eines Vorwäschers, im Gegen-Sturm zu der Absorptionslösung durch den Absorber (2) geleitet.

Dieser besteht bevorzugt aus einem Waschturm mit zwei Zonen (2a) und (2b). Gegebenenfalls, z. B. zur Einhaltung einer maximalen Bauhöhe, können aber auch zwei kleinere Waschtürme hintereinandergeschaltet werden. Eine Mehrzahl von Verteilungsdüsen sowie Einbauten sorgen für den nötigen Kontakt zwischen Gas und Absorptionslösung sowie für optimale Verweilzeit.

Diese hängt von den Temperaturbedingungen ab. Bei einer Austrittstemperatur der Absorptionslösung von 32 bis 83°C beträgt die Verweilzeit der Rauchgase im Absorber 0,1 bis 0,5 sec, vorzugsweise 0,5 bis 2 sec.

Während die Temperatur der einzuführenden Absorptionslösung im allgemeinen der der Pufferbehälter entspricht, kann die des zu reinigenden Rauchgases je nach Brennstoffqualität und Verbrennungsbedingungen in weiten Grenzen variieren. Die Vorschaltung mindestens eines Wärmetauschers, der dem Rauchgas die für eine Wiederaufheizung benötigte Abwärme entzieht und der gleichzeitig zur Erzeugung des im Prozeß benötigten Dampfes dienen kann, ist daher von Vorteil, da er zu einer Absenkung der Temperatur im Absorber führt.

Dem oberen Bereich der Zone (2a) wird aus dem Prozeß stammende Natriumcarbonat-haltige Lösung zugeführt (4). Ein gewisser Gehalt an Natriumhydrogencarbonat stört nicht. Die Menge dieser Lösung ist so zu bemessen, daß das für die Entfernung des SO₂ gemäß der hier idealisierten Gleichung



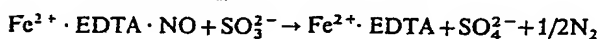
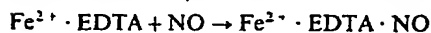
erforderliche Natriumcarbonat in der Absorptionslösung zur Verfügung steht.

Außerdem wird ein Teil der Absorptionslösung im unteren Bereich der Zone (2a) abgezogen und im oberen Bereich der Zone (2a) wieder eingeführt. Dieser Teil der Absorptionslösung ist bereits in Berührung mit dem zu reinigenden Rauchgas gekommen und enthält gemäß obiger Gleichung eine gewisse Menge Natriumsulfit. Diese ist für den weiteren Verlauf der Absorption wesentlich, wobei der Mindestgehalt an Natriumsalzen 20%, vorzugsweise 25% beträgt.

Der restliche Teil der Absorptionslösung (5) gelangt vom unteren Bereich der Zone (2a) in den oberen der Zone (2b). Hier wird außerdem die von einem Teil der enthaltenen Salze befreite und regenerierte Absorptionslösung (6) eingespeist. Diese Zone dient hauptsächlich der Entstickung, während die Entschwefelung im wesentlichen in Zone (2a) erfolgt. Eine strikte Trennung ist jedoch nicht gegeben.

Die von Schwefel und Stickoxiden befreiten Rauchgase gelangen über Leitung (7) nach Erwärmung durch Wärmetausch mit ungereinigten Rauchgasen und gegebenenfalls weiteren Maßnahmen zum Kamin.

Vom unteren Bereich der Zone (2b) fließt die Absorptionslösung in einen Verdampfungskristallisator (8). Hier wird neben kleineren Mengen anderer Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen die Hauptmenge des in Zone (2b) gemäß den idealisierten Gleichungen



gebildeten Natriumsulfats ausgeschieden. Die Auskristallisation der Salze erfolgt unter gleichzeitiger Gewinnung von SO₂ aus dem ebenfalls enthaltenen Hydrogensulfit durch Verdampfungskristallisation bei ca. 95°C

unter einem Druck von etwa 0,3 bar. Der hierfür benötigte Dampf kann z. B. durch Wärmetausch mit dem zu reinigenden Rauchgas erzeugt werden. In der Verdampfungskristallisation und in der nachfolgenden Trennstufe (9) sollte im wesentlichen die Abwesenheit von Sauerstoff vermieden werden.

Die ausgeschiedenen Salze werden in üblicher Weise abgetrennt (9) und die oberflächlich anhaftenden Restmengen Absorptionslösung durch wenig Wasser verdrängt.

Die von den Salzen befreite Lösung gelangt in einen Vorrats- und Regenerierbehälter (10). Hier werden die trotz Vorliegen von Sulfit durch Oxidation mit im Rauchgas vorhandenem Sauerstoff gebildeten dreiwertigen Eisen-Ionen durch Sulfit und gegebenenfalls durch Zugabe von Natriumdithionit (11) wieder in die zweiwertige Form überführt. Die Verwendung eines anderen Reduktionsmittels, z. B. Ascorbinsäure, ist möglich. Außerdem werden durch Zugabe frischer Eisen-II-EDTA-Chelat-Lösung (12) Verluste ausgeglichen und ein Eisen-II-Chelat-Gehalt von 0,005 bis 0,3 mol/l, vorzugsweise 0,01 bis 0,15 mol/l, eingestellt. Der Chelat-Gehalt ist abhängig von der Stickoxid-Konzentration des zu reinigenden Rauchgases. Des weiteren kann eine Einstellung des pH-Wertes auf 4 bis 8, vorzugsweise 4,5 bis 6,5, durch Zugabe der bereits erwähnten, aus dem Prozeß stammenden Natriumcarbonat-haltigen Lösung (13) erfolgen.

Die abgetrennten Salze werden in einen Behälter (14) überführt und in Wasser (15) gelöst. Die so erhaltene wässrige Lösung wird in einer Absorptionskolonne (16) mit gasförmigem Ammoniak beladen, so daß eine Lösung mit etwa 250 g/l Natriumsulfat und etwa 80 g/l Ammoniak entsteht, und diese in einer nachgeschalteten Fällkolonne (17) durch Einleiten von CO₂ zu Natriumhydrogencarbonat und Ammoniumsulfat umgesetzt. Das benötigte Ammoniak-Gas stammt zu etwa der Hälfte aus dem Prozeß, und zwar aus der Ammoniumsulfat-Spaltung (22). Der CO₂-Bedarf wird bevorzugt zu etwa der Hälfte (18b) durch Rückführung des in der Verkokung (20) freigesetzten CO₂ und die andere Hälfte (18a) durch Abzweigen eines Teils des gereinigten Rauchgases (7) gedeckt.

Das relativ schwer lösliche Natriumhydrogencarbonat wird durch Filtration (19) von dem Ammoniumsulfat abgetrennt und durch nachfolgende Verkokung bzw. Behandlung mit Dampf (20) in eine Natriumcarbonat-haltige Lösung überführt, die, wie bereits erwähnt, in den Rauchgasabsorptionsprozeß rückgeführt wird. Bevorzugt wird das gesamte Hydrogencarbonat in Carbonat überführt, gegebenenfalls kann aber auch ein Teil abgezweigt und der Natriumcarbonat-haltigen Lösung nach der Verkokung (20) wieder zugesetzt werden.

Aus dem Filtrat wird durch Kristallisation (21) das Ammoniumsulfat gewonnen und dieses durch Erhitzen auf 100–450°C, vorzugsweise 300–400°C, in Ammoniumhydrogensulfat und Ammoniak, welches in die Absorptionskolonne (16) rückgeführt wird, gespalten (22).

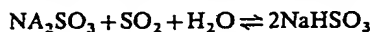
Das Ammoniumhydrogensulfat wird zusammen mit einem Teil der in der Trennstufe (9) von den auskristallisierten Salzen befreiten Lösung bei 800 bis 1250°C, vorzugsweise 950 bis 1150°C, in Gegenwart eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes (27) reduktiv zersetzt (23). Wärmelieferant ist der gleichzeitig als Reduktionsmittel dienende Brennstoff.

Das hierbei gebildete Schwefeldioxid wird, gegebenenfalls zusammen mit aus der Verdampfungskristallisation (8) stammendem, in bekannter Weise zu Schwe-

felsäure oder zu Schwefel weiterverarbeitet (24).

Wie aus den zuvor, im Zusammenhang mit den Zonen (2a) und (2b) des Absorbers angeführten Gleichungen ersichtlich, ist für die Umsetzung eines Mols NO ein Mol Sulfit erforderlich. Dies bedeutet, daß unter Berücksichtigung von Nebenreaktionen in dem zu reinigenden Rauchgas ein SO_x/NO_x -Verhältnis von mindestens 1,2 zu 1 vorliegen muß, um einen störungsfreien Reinigungsprozeß sicherzustellen. Im allgemeinen liegt ein solches Mindestverhältnis im Rauchgas auch vor. Sollte jedoch, z. B. bei Einsatz besonders schwefelarmer Brennstoffe, dieses Verhältnis unterschritten werden, so wird zusätzlich SO_2 direkt (25) in den unteren Bereich der Absorptionszone (2b) und/oder indirekt (26) über den Vorrats- und Regenerierbehälter (10) eingespeist. Bei Einführung in den Vorrats- und Regenerierbehälter (10) verringert sich, wohl infolge von Sulfit-Bildung, sogar der Natriumdithionit-Bedarf (11).

Dieses SO_2 wird vorzugsweise aus dem in der aus der Absorptionsstufe (2b) abfließenden Absorptionslösung enthaltenen Natriumhydrogensulfit bei der Verdampfungskristallisation (8) gemäß gewonnen. Eventuell zu-



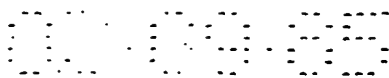
sätzlich benötigtes SO_2 wird von dem in der Ammoniumhydrogensulfat-Spaltung (23) erzeugten abgezweigt. Umgekehrt wird bei Überschreiten der für die NO_x -Reduktion erforderlichen Menge SO_2 in dem zu reinigenden Rauchgas das aus dem Hydrogensulfit gewonnenen SO_2 nur soweit erforderlich in den Absorber eingeleitet, während der Rest direkt in die Weiterverarbeitung (24) gelangt.

Auf diese Weise erhält das erfindungsgemäße Verfahren eine außerordentliche Flexibilität, da unabhängig von dem im Absorber erforderlichen SO_x/NO_x -Verhältnis Rauchgase mit jeglichem beliebigen SO_x/NO_x -Verhältnis vollständig gereinigt werden können.

Da Natriumsulfat und Natriumcarbonat leicht zu transportieren sind, ist auch die Möglichkeit gegeben, eine einzige Aufarbeitungsanlage, bestehend aus den Stufen (14) bis (24), mehreren örtlich getrennten Rauchgas-Reinigungsanlagen, bestehend aus den Stufen (1) bis (12), nachzuschalten.

Prinzipiell läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch bei Einsatz anderer Alkali- oder Erdalkalisalze, z. B. Calcium-Salze, anwenden. Aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften und ihres günstigen Preises werden jedoch Natriumsalze bevorzugt.

3531398



Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 31 398
B 01 D 53/34
3. September 1985
5. März 1987

